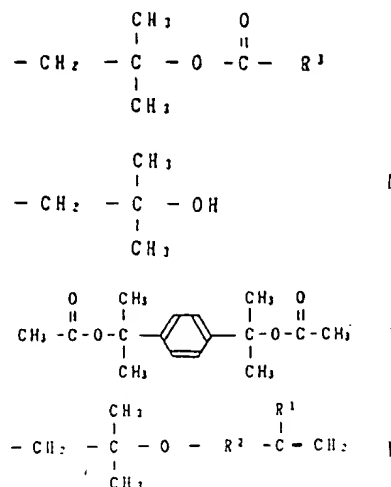


(54) ISOBUTYLENE POLYMER AND PRODUCTION THEREOF

(11) 1-11102 (A) (43) 13.1.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-166119 (22) 2.7.1987
 (71) KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD (72) MASAYOSHI IMANAKA(2)
 (51) Int. Cl⁴. C08F8/00, C08F2/38, C08F8/12, C08F8/14

PURPOSE: To readily obtain the titled polymer having active olefin terminals, industrially highly valuable for application in the form of e.g. photocurable polymers adhesives, by reaction between an isobutylene polymer having specific terminals and a specific compound.

CONSTITUTION: (A) An isobutylene polymer having in 1mol. pref. 1.3~5 terminals of formula I (R^3 is H or hydrocarbon) or (B) another isobutylene polymer having an 1mol. pref. 1.3~5 terminals of formula II, prepared by hydrolysis of the polymer A and (C) a compound having group of formula $CH_2=CH^1$. (R^1 is H or 1~20C organic group) (e.g., $CH_2=CH-CH_2Cl$) are made to react using, in general, an initiator of e.g. formula III and a Lewis acid such as BCl_3 , thus obtaining the objective polymer with a number-average molecular weight 500~200,000 having in 1mol. ≥ 1.1 terminals of formula IV (R^2 is 1~20C organic group).

**(54) PRODUCTION OF CATION EXCHANGE RESIN**

(11) 1-11103 (A) (43) 13.1.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-166427 (22) 3.7.1987
 (71) TOKYO ORGAN CHEM IND LTD (72) HIROSHI KANBARA(1)
 (51) Int. Cl⁴. C08F8/36

PURPOSE: To obtain a porous cation exchange resin of large granular size, free from crack-induced fragmentation, by sulfonation, in the presence of a swellable solvent, of a copolymer from monovinyl aromatic monomer crosslinked by polyvinyl monomer.

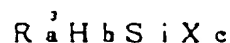
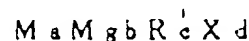
CONSTITUTION: A monomer mixture made up of (A) a monovinyl aromatic monomer (e.g., styrene, vinylxylene) and (B) a polyvinyl monomer (e.g., divinylbenzene, diaryl maleate) etc. in which 4~30wt.% of the polyvinyl monomer is contained as the crosslinking agent is brought to suspension polymerization in the presence of a saturated aliphatic hydrocarbon (e.g., iso-octane, heptane) as the porosity-forming agent to produce a spherical crosslinked copolymer followed by sulfonation in the presence of a swellable solvent, thus obtaining the objective resin free from crack-induced fragmentation having average granular size ≥ 1.5 mm with spherical copolymer as the matrix constituted of the monovinyl aromatic monomer etc., crosslinked by the polyvinyl monomer.

(54) PRODUCTION OF SOLID CATALYTIC COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(11) 1-11104 (A) (43) 13.1.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-165504 (22) 3.7.1987
 (71) MITSUI PETROCHEM IND LTD (72) MAMORU KIOKA(1)
 (51) Int. Cl⁴. C08F10/00, C08F4/64

PURPOSE: To provide the titled component from a specific organomagnesium compound zirconium compound and halogenated silicon compound, useful as a catalyst capable of giving (co)polymers of large bulk density and uniform granular size with narrow molecular weight distribution and composition distribution.

CONSTITUTION: Using (A) an organomagnesium compound in a liquid state of formula I (M is Al, Zn, B, etc.; R^1 is hydrocarbon; X is halogen etc.; $a \geq 0$, $b > 0$, $c > 0$, $d \geq 0$, $a+2b=c+d$) (e.g., dimethylmagnesium, ethylbutylmagnesium) or a solution of said compound, (B) a solution of a zirconium compound [e.g., bis(cyclopentadienyl) zirconium monochloride monohydride] and (C) a halogenated silicon compound of formula II (R^3 is hydrocarbon; $a+b+c=4$, $4 > a \geq 0$, $4 > b \geq 0$, $4 > c \geq 0$) (e.g., $HSiCl_3$), the component A and C are made to react through contact in the presence of the component B, thus obtaining the objective solid catalytic component.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-11102

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月13日

C 08 F

8/00

MFW

7167-4J

2/38

MCK

2102-4J

8/12

MGF

7167-4J

8/14

MGN

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 イソブチレン系重合体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-166119

⑰ 出 願 昭62(1987)7月2日

⑱ 発 明 者 今 中 正 能 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

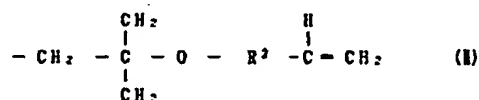
⑱ 発 明 者 野 田 浩 二 兵庫県神戸市垂水区小東山6丁目11-21

⑱ 発 明 者 若 林 宏 兵庫県神戸市垂水区舞子台2丁目8番B-102

⑲ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

⑳ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

印 刷 部 門



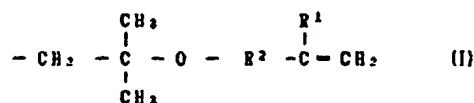
1 発明の名称

イソブチレン系重合体およびその製造方法

(式中、 R^2 は前記に同じ)で表わされる末端である特許請求の範囲第1項記載のイソブチレン系重合体。

2 特許請求の範囲

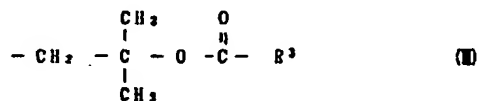
- 1 数平均分子量が500～200,000でイソブチレン単位を主体とする重合体であって、1分子当たり少なくとも1.1個の一般式(I)：



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基、 R^2 は炭素数1～20の2価の有機基を示す)で表わされる末端を有するイソブチレン系重合体。

- 2 前記1分子当たり少なくとも1.1個の末端が一般式(II)：

3 イソブチレン単位を主体とする重合体であって、一般式(II)：

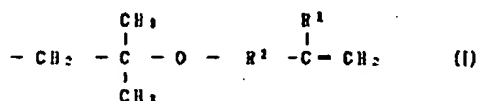


(式中、 R^3 は水素原子または置換もしくは非置換の1価の炭化水素基である)または式(III)：



で表わされる末端を有するイソブチレン系重

合体と $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) -$ 基 (R^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基) を有する化合物とを反応させることにより、数平均分子量が 500 ~ 200,000 でイソブチレン単位を主体とする重合体であって、1 分子当たり少なくとも 1.1 個の一般式 (I) :



(式中、 R^1 は前記に同じ、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基を示す) で表わされる末端を有するイソブチレン系重合体を製造する方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は活性な $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) -$ 末端 (R^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基) を有する新規なイソブチレン系重合体およびその

チオン重合させるイニフター法 (米国特許第 4276894 号明細書) により製造されることが知られている。

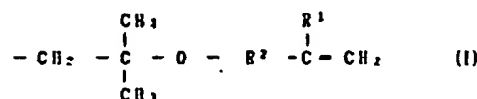
イニフター法でえられる両末端に塩素原子を有するイソブチレン系重合体は、脱ハイドロクロリネーション反応により両末端にイソプロベニル基を有する重合体に変換される。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、イニフター法でえられる両末端に塩素原子を有するイソブチレン系重合体を変換するには、反応がおこりにくく、シビアな条件が必要であり、かつ反応の選択性もよくない脱ハイドロクロリネーション反応により、塩素原子を有する末端をイソプロベニル末端に変換する必要がある、またイソプロベニル基に限定されるので他の不飽和基が必要ならばあいには用いることができなく不都合である。

さらにえられるイソプロベニル型オレフィン基は、光、UV または電子線硬化型樹脂に通常使

製造方法に関する。さらに詳しくは、一般式 (II) :



(式中、 R^1 は前記に同じ、 R^2 は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基を示す) で表わされる特定の末端を 1 分子当たり少なくとも 1.1 個有するイソブチレン系重合体およびその製造方法に関する。
〔従来の技術〕

末端官能性重合体、たとえば分子両末端にビニル基などが導入された重合体は、光硬化型樹脂、UV 硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂、接合剤、改質剤、コーティング剤などの原料などとして有用である。

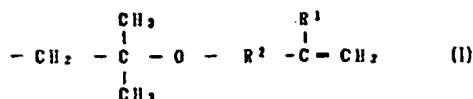
末端官能性重合体の一種である、たとえば末端に $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 基を有するイソブチレン系重合体は、1,4-ビス (α-クロロイソプロピル) ベンゼン (以下、p-DCC という) を開始剤兼連鎖移動剤、BCl₃ を触媒としてイソブチレンをカ

用される開始剤では反応がおこりにくく、重合や硬化がおこりにくく、実用化しにくいという問題がある。

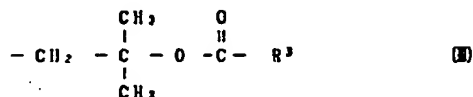
その他にもイソプロベニル末端を有するポリイソブチレン系化合物と多価水素化珪素化合物との反応 (ヒドロシリル化反応) により反応性基を導入して硬化性を付与しようとしても、その反応速度は非常に遅いという問題があり、より活性なオレフィン末端を有するポリイソブチレン系化合物の開発が実用化の面から望まれている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、このような問題を解決し、産業上利用価値の高い、より活性なオレフィン末端を有するイソブチレン系重合体を容易に製造することを目的としてなされたものであり、数平均分子量が 500 ~ 200,000 でイソブチレン単位を主体とする重合体であって、1 分子当たり少なくとも 1.1 個の一般式 (II) :



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1～20 の 1 価の有機基、 R^2 は炭素数 1～20 の 2 価の有機基を示す) で表わされる末端を有するイソブチレン系重合体およびイソブチレン単位を主体とする重合体であって、一般式 (I) :



(式中、 R^3 は水素原子または置換もしくは非置換の 1 価の炭化水素基である) または式 (IV) :



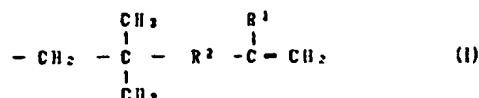
で表わされる末端を有するイソブチレン系重合

50% (重量%、以下同様) 以上、好ましくは 75% 以上がイソブチレンに由来する単位であることを意味し、重合体を構成するその他の単位としては後述するイソブチレン系重合体を製造する際に使用される開始剤に由来する単位、イソブチレン系重合体を製造する際に要すれば使用されるカチオン重合性モノマーに由来する単位、さらには末端に $CH_2=C(R^1)-$ 基を導入するために使用する化合物の残基があげられる。

本発明の重合体の数平均分子量が 500 未満になると、重合体にしめるイソブチレン単位の割合が主体にならなくなることもあり、イソブチレン系重合体であるがゆえに生ずる低ガス透過性、良好な耐蝕性や電気特性、さらには耐熱性などの特性が生じにくくなる。また、数平均分子量が 200,000 をこえると、重合体の特性としては何ら問題はないが、製造することが容易でなく実用的でないという問題がある。

本発明の重合体には、1 分子当たり少なくとも 1.1 個、好ましくは 1.3～5 個、さらに好まし

くは 1.5～3 個の一般式 (I) :



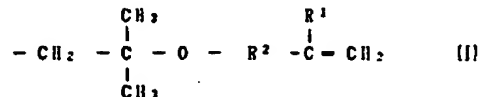
(式中、 R^1 は前記に同じ、 R^2 は炭素数 1～20 の 2 価の有機基を示す) で表わされる末端を有するイソブチレン系重合体を製造する方法に関する。

[実施例]

本発明の重合体は数平均分子量が 500～200,000、好ましくは 500～50,000、さらに好ましくは 1,000～20,000 で、イソブチレン単位を主体とする重合体である。

イソブチレン単位を主体とするとは重合体の

くは 1.5～3 個の一般式 (I) :



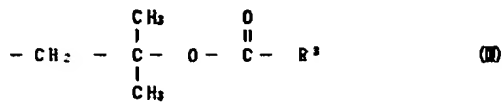
(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1～20 の 1 価の有機基、 R^2 は炭素数 1～20 の 2 価の有機基を示す) で表わされる末端が存在する。一般式 (I) で表わされる末端の数が 1 分子当たり 1.1 個未満のばあいには、末端官能基を用い分子鎖延長反応や架橋反応を行なうことが困難となる。

つぎに本発明の重合体の製法について説明する。

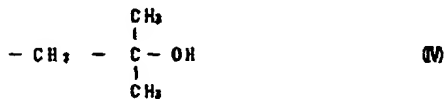
本発明の重合体は、えられる重合体中においてイソブチレン単位が主体となるようにイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーを、1 分子中に 2 個以上の炭素原子に結合した

R^3 COO-基 (R^3 は水素原子または置換もしくは非置換の 1 価の炭化水素基) を有する化合物を開始剤として用い、ルイス酸を触媒として用い、

要すれば溶媒中で重合せしめることにより製造される重合体であって、1分子当り好ましくは1.1個以上、さらに好ましくは1.3~5個が一般式(Ⅲ)：



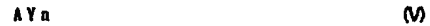
(式中、 R^3 は前記に同じ)で表わされる末端を有するイソブチレン系重合体(以下、本発明に用いる重合体(Ⅲ)ともいう)またはこの重合体を加水分解してえられる1分子当り好ましくは1.1個以上、さらに好ましくは1.3~5個が式(Ⅳ)：



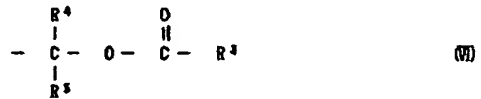
で表わされる末端を有するイソブチレン系重合体(以下、本発明に用いる重合体(Ⅳ)ともいう)と、 $CH_2=C(R^1)-$ 基を有する化合物とを反応

させることによって製造される。

本発明の重合体の原料となる重合体を製造する際に用いる開始剤である1分子中に2個以上の炭素原子に結合した $R^3 COO-$ (R^3 は前記に同じ)基を有する化合物の例としては、一般式(Ⅴ)：



(式中、A は芳香環を有する基、Y は一般式(Ⅵ)：



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 は水素原子またはたとえば炭素数1~20の1価の炭化水素基のごとき置換もしくは非置換の1価の炭化水素基であり、 $R^3 \sim R^5$ は同じでもよく、異なってもよい)で示される芳香環に結合した基、n は2以上、好ましくは2~6の整数を示す)で表わされる化合物や、一般式(Ⅶ)：



(式中、B は炭素数4~40の炭化水素基、Z は

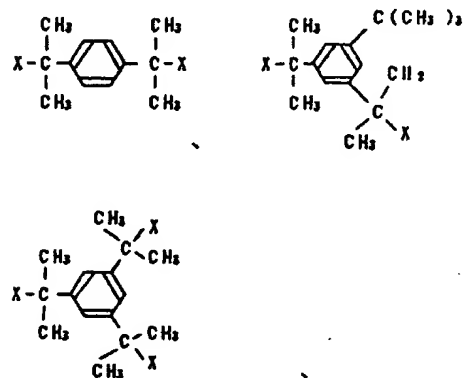
第3級炭素原子に結合した $R^3 COO-$ 基(R^3 は前記に同じ)、m は2以上、好ましくは2~6の整数を示す)で表わされる化合物があげられる。これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

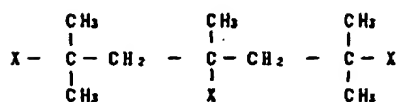
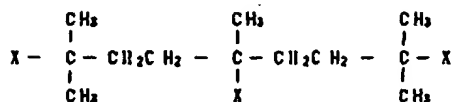
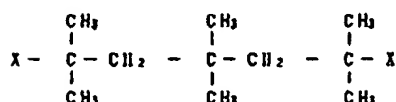
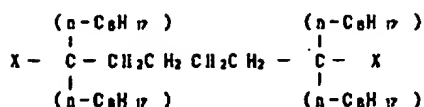
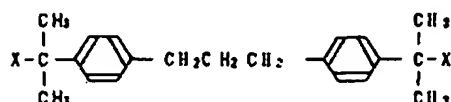
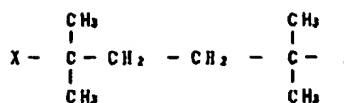
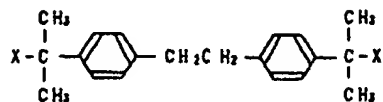
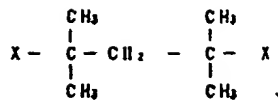
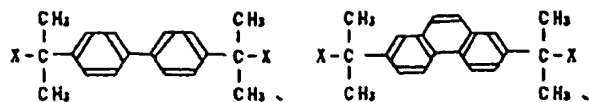
一般式(Ⅴ)で表わされる化合物における芳香環を有する基であるAは、縮合反応により形成されたものでもよく、非縮合系のものでもよい。A中の芳香環の個数にはとくに限定はないが、1~4個のものが入手容易で好ましい。このような芳香環を有する基の具体例としては、たとえば2価以上、好ましくは6価以下のベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、 $ph-(CH_2)_q-ph$ (q は1~10の整数)などから誘導される基があげられ、これらの芳香環を有する基は炭素数1~20の直鎖および(または)枝分れの脂肪族炭化水素基や、エーテル基、ビニル基などの官能基を有する基で置換されていてもよい。また一般式(Ⅶ)において $R^3 COO-$ 基は第3級炭素原子に結合して

いることが好ましい。

一方、一般式(Ⅶ)で表わされる化合物におけるZは、第3級炭素原子に結合した $R^3 COO-$ 基であり、一般式(Ⅶ)におけるBは炭素数4~40の炭化水素基、好ましくは脂肪族炭化水素基であり、この炭素数が4未満になると $R^3 COO-$ 基の結合する炭素が第3級炭素原子でなくなり、重合が進みにくくなって使用するのに適さなくなる。

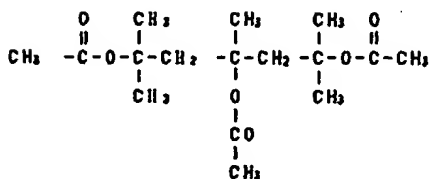
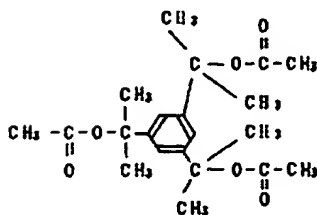
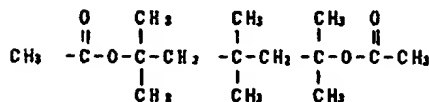
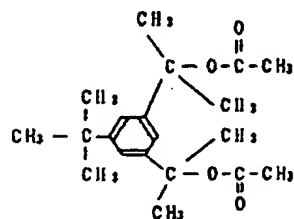
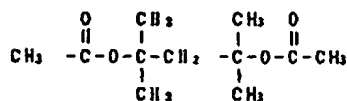
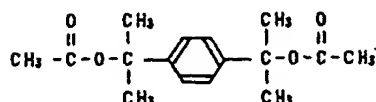
前記開始剤の具体例としては、たとえば





(式中のXはR³COO-基を示す)などの
R³COO-基含有有機化合物があげられるが、こ
れらに限定されるものではない。

これらの化合物の中の好ましいものとしては、



のようにR³がメチル基であるCH₃COO-基含有
有機化合物などがあげられる。

前記のごとき開始剤を用いて本発明に用いる重合体(4)を製造すると、開始剤の R^3 COO-基の結合していた部分にイソブチレンやカチオン重合性モノマーが順次重合し、用いた開始剤を含有する重合体がえられる。

本発明に用いる重合体(4)を製造するには、前記のように R^3 COO-基を有する開始剤が必要であるが、通常のイニフター法で使用されるようなハロゲン原子のみを有する開始剤を用いたのでは開始剤中のハロゲン原子がトランスファーして重合するため、ほとんどの末端にハロゲン原子が含まれてしまい、目的物がえられない。

本発明に用いる重合体(4)を製造する際に要すれば使用されるイソブチレンと共重合しうるカチオン重合性モノマーとしては、たとえば炭素数 3~12 のオレフィン類、共役ジエン類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル化合物類、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。これらのうちでは炭素数 3~12 のオレフィン類または共役ジエン類などが好ましい。

アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられ、これらのうちで好ましいものとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、スチレン、ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエンなどがあげられる。これらイソブチレンと共重合しうるカチオン重合性モノマーは単独でイソブチレンと併用してもよく、2種以上併用してもよい。

前記のごときカチオン重合性モノマーをイソブチレンと併用して本発明に用いる重合体(4)を製造すると、開始剤のばあいと同様に用いたカチオン重合性モノマー単位を含有する重合体がえられる。

実際の重合方法としては、1つの容器にモノマー、開始剤、触媒などを、要すれば使用される溶媒とともに仕込んで反応させるバッチ法で

前記イソブチレンと共重合しうるカチオン重合性モノマーの具体例としては、たとえばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、β-ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,8-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、

もよく、モノマー、開始剤、触媒などを、要すれば使用される溶媒とともにある系内に連続的に仕込みながら反応させ、さらに取出す連続法でもよい。しかし、これらに限定されるものではない。

前記触媒として使用されるルイス酸とは MX^1_p (M はp価の金属原子、 X^1 はハロゲン原子やアルキル基などで、p個の X^1 は同じである必要はない)で表わされるもの、たとえば BCl_3 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 VCl_5 、 $POCl_3$ 、 BF_3 、 $EtAlCl_2$ などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらルイス酸のうちでは BCl_3 、 $AlCl_3$ 、 BF_3 などが好ましく、さらに好ましいものとしては BCl_3 があげられる。

前記要すれば使用される溶媒としては、一般に触媒、開始剤などと反応しないものであればよく、たとえば CH_3Cl 、 CH_3CH_2Cl 、 CH_2Cl_2 、 CH_2ClCH_2Cl 、 CH_2ClCH_2Cl 、 n -ヘキサン、 n -ペンタン、 n -ヘブタンなどがあげられるが、これ

らに限定されるものではなく、前記条件を満足するかぎり他の溶媒を併用してもよい。

使用する開始剤の量によりえられる重合体の分子量をコントロールすることができるが、通常、イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーに対して0.01~20%程度、さらには0.1~10%程度の割合で使用される。

また、前記ルイス酸は開始剤1モルに対して1~10モル使用するのが好ましく、さらに好ましくは2~5モルである。

重合温度としてはカチオン種の安定性を考慮して-120~50度が好ましく、さらに好ましくは-80~-20℃、また重合時間としては0.5~80分が好ましく、さらに好ましくは1~30分であり、重合時のモノマー濃度としては、たとえば0.1~8M程度が好ましく、さらに好ましくは0.5~5M程度である。

重合反応の停止はルイス酸と配位能を有する非プロトン性の有機化合物の添加により行なわれる。

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ 、 $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_3\text{N}$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7)_3\text{N}$ 、 Me_2EtN 、 Me_2PrN 、 MeEt_2N 、 MeEtBuN 、 MeEtI-BuN 、ビリジン、3-ピコリン、2-エチルビリジン、4-エチルビリジン、2-エチル-4-メチル-ビリジン、2-エチル-3,5-ジメチルビリジン、キノリン、2-エチルキノリン、2-フェニルキノリン、3-メチルキノリン、3-フェニルキノリン、8-エチルキノリン、イソキノリン、4-メチルイソキノリン、アクリジン、8-エチルアクリジン、フェナントリジン、4-エチルフェナントリジンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

このようにしてえられる本発明に用いる重合体(Ⅱ)は、特定の開始剤および特定の重合停止剤を用いて製造するため、1分子当り好ましくは1.1個以上、さらに好ましくは1.3~5個が R^3COO -基である、いわゆるテレキリック重合体であり、実用的な性能、たとえばゴム弾性などに優れた硬化物を与えるプレポリマーとして

この理由は本発明に用いる重合体(Ⅱ)を製造する際に重合反応中に触媒に含まれているハロゲン原子がトランスファーして開始剤の基と入れかわらない特定の開始剤を用いても、重合反応の停止に広く一般に用いられているアルコール類などのプロトン性の有機化合物を用いると、ほとんどの末端に触媒に含まれているハロゲン原子が導入されてしまうので、本発明に用いる重合体(Ⅱ)を製造するには、重合反応中に触媒に含まれているハロゲン原子がトランスファーして開始剤の基と入れかわらない特定の開始剤を用いるとともに、重合反応の停止にルイス酸と配位能を有する非プロトン性の有機化合物を用いることが必要であることがわかったからである。

前記ルイス酸と配位能を有する非プロトン性の有機化合物としては、たとえば第3級アルキルアミン類、ビリジン類、キノリン類、イソキノリン類、アクリジン類、フェナントリジン類など、具体的には $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ 、

重要であり、その末端官能化度を n や m をえることによりコントロールしうるため非常に有用である。

このようにして製造される本発明に用いる重合体(Ⅱ)の末端エステル基を分解反応により、第3級炭素原子に結合した水酸基を末端に有する本発明に用いる重合体(Ⅲ)をうることができる。

該分解反応の代表例としては加水分解反応があげられる。加水分解は単に水と反応させてもよいが、酸やアルカリの存在下に行なうのが好ましい。酸やアルカリの具体例としては塩酸、硫酸、苛性ソーダ、苛性カリなどをあげることができる。また加水分解反応以外にメタノール、エタノールなどのアルコールを用いてエステル交換反応により本発明の重合体の原料となる水酸基末端重合体をうることもできる。

また、加水分解反応によって水酸基末端重合体をうるほかに、メタルオキシド末端重合体をえて、そののうち水酸基末端重合体としてもよい。メタルオキシド末端重合体をうるにはアルカリ

金属、アルカリ土類金属やアルカリ金属水酸化、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属アルコラート、アルカリ土類金属アルコラートなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物と反応させることによりうることができる。アルカリ金属の具体例としてはナトリウム、カリウムなど、アルカリ土類金属の具体例としてはマグネシウム、カルシウムなどがあげられ、アルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物の具体例としては NaOH 、 KOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CH_3ONa 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ 、 CH_3OK 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Ca}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Ca}$ などをあげることができる。

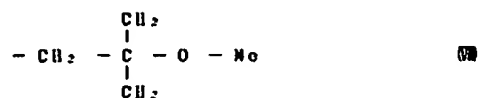
これらの金属または金属化合物の使用量としては一般式(Ⅶ)で表わされる末端1当量に対して1~10当量、好ましくは1~2当量である。アルコール類を用いる反応のように反応物が反応溶媒をかねるばあいは大過剰に用いてもかまわない。

分解する際の条件にもとくに限定はなく、加

熱して分解を加速してもよく、また無溶媒下で行なってもよく、溶媒存在下で行なってもよいが、重合体、水、溶媒、金属含有化合物などからなる系が均一になるような溶媒を用いて行なうのが好ましい。

このようにして製造される本発明に用いる重合体(Ⅲ)または前記本発明に用いる重合体(Ⅳ)を、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)$ -基を有する化合物と反応させることにより、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)$ -末端を有する本発明の重合体をうるることができる。

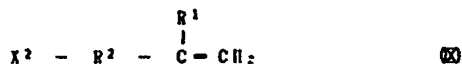
反応方法の一例としては本発明に用いる重合体(Ⅲ)または(Ⅳ)をアルカリ物質で処理し、一般式(Ⅷ)または式(Ⅷ)で表わされる基の全部あるいは一部を一般式(Ⅷ)：



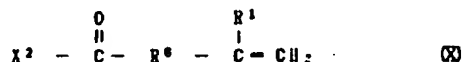
(式中、MoはNa、Kなどのアルカリ金属を示す)

で表わされるメタルオキシド体とし、このものと $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)$ -基を有する化合物とを反応させる方法があげられる(したがって前記メタルオキシド末端重合体をそのまま反応物として用いてもよい)。ここにいうアルカリ物質の例としては前記メタルオキシド末端重合体をうるために用いたものと同様のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属の化合物、アルカリ土類金属の化合物をあげることができる。

かかる $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)$ -基を有する化合物としては、たとえば一般式(Ⅷ)：



(式中、 R^1 、 R^2 は前記に同じ、 X^2 はCl、BrまたはIを示す)で表わされる不飽和ハロゲン化合物、一般式(Ⅷ)：

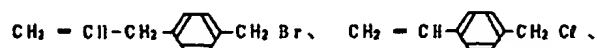
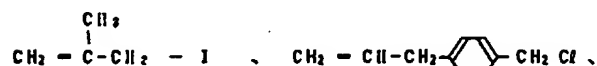


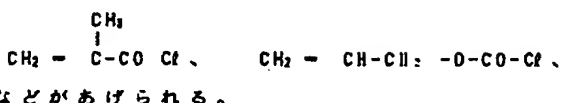
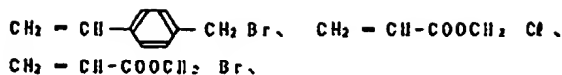
(式中、 R^6 は炭素数1~19の2価の有機基、 R^1 、 X^2 は前記に同じ)で表わされる不飽和酸ハロゲン化合物、一般式(Ⅷ)：



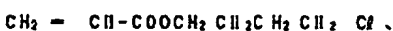
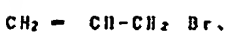
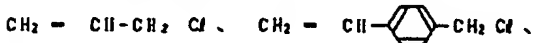
(式中、 R^1 、 R^6 、 X^2 は前記に同じ)で表わされる不飽和ハロホルレート化合物などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

前記 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)$ -基を有する化合物の具体例としては、たとえば $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$ 、



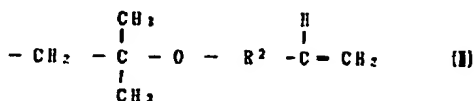


これらの化合物の中の好ましいものとしては、



本発明に用いる重合体(Ⅱ)または(Ⅲ)から本発明の重合体をうる他の反応方法の例としては、本発明に用いる重合体(Ⅱ)または(Ⅲ)と、一般式

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) -$ 基を有する化合物として
 $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ 基を有する化合物を用いると、えられるイソブチレン系重合体はヒドロシリル化しやすい一般式(Ⅱ)：



(式中、 R^2 は前記に同じ)で表わされる末端を有するものになるので好ましい。

このようにしてえられる本発明の活性な
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) -$ 末端を有するイソブチレン系重合体は、光、紫外線または電子線硬化型樹脂、接着剤、コーティング剤、改質剤、注型ゴム材料などとして好適に使用されうる。また、多価水素化珪素化合物と反応させることにより、硬化性ゴムとして使用しうる。

つぎに本発明の重合体および製造方法を実施例に基づき説明する。

合成例 1

(XⅡ)：



(式中、 R^1 、 R^6 は前記に同じ、 D は $-\text{OH}$ 基または $-\text{OR}^7$ 基(R^7 は1価の有機基)である)または一般式(XⅢ)：



(式中、 R^1 、 R^6 、 D は前記に同じ)で表わされる酸またはエステルとを反応させ、エステル化反応またはエステル交換反応により不飽和基末端を有する本発明の重合体をうる方法がある。一般式(XⅡ)または(XⅢ)で表わされる化合物の具体例としては、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}^+\text{COOCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ などをあげることができる。

1.2の耐圧ガラス製オートクレーブに羽根型攪拌器、三方コック、真空ラインを取付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却したのち三方コックを用いてチッ素で常圧に戻した。

そののち、三方コックの一方からチッ素を流しながら、注射器を用いてオートクレーブに水素化カルシウム処理により乾燥させた主溶媒である塩化メチレン200 mlを導入した。さらに、開始剤である2,4,4,6-テトラメチルペンタン-2,6-ジアセテート10 mmolを溶解させた10 mlの塩化メチレン溶液を添加した。

つぎに、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンを40 g入れたニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続したのち、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合容器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧に

したのち、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。そののち、三方コックの一方からチャージを流して常圧にもどし、さらに攪拌下重合容器内を -20°C にした。

つぎに、三塩化ホウ素溶液（三塩化ホウ素20 g mol 含有）を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、30分経過した時点でビリジンを添加することにより重合を停止させた。

重合停止後、低温のまま反応混合物をナス型フラスコに取出し、未反応のイソブチレン、塩化メチレン、ビリジンを留去し、残った重合体を400mlのn-ヘキサンに溶解後、中性になるまでこの溶液を水洗した。そののち、このn-ヘキサン溶液を80mlまで濃縮し、1gのアセトンにこの濃縮溶液を注ぎ込んで重合体を沈澱分離させた。

このようにしてえられた重合体を再び400mlのn-ヘキサンに溶解させ、無水硫酸マグネシウ

ムで乾燥させ、濾過し、n-ヘキサンを減圧留去させてイソブチレン系重合体をえた。

えられた重合体の収量から収率を算出するとともに、 \bar{M}_n および \bar{M}_w/\bar{M}_n をGPC法により、また末端構造を $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)法により各構造に帰属するプロトンの共鳴信号の強度を測定・比較することにより求めた。結果を第1表に示す。

〔以下余白〕

表 1

合成番号	収率 (%)	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	1分子当りの官能基の数 (個)	
				$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$
1	85	4500	1.7	0.0	1.9

実施例 1

合成例1でえられたアセチート末端イソブチレン系重合体10gにナトリウムメチラートを1g加え、 80°C で8時間減圧下で反応を行なった。次いで塩化アリル0.51g（末端官能基の1.5倍モル量）を加え、 80°C で24時間反応させのち室温に冷却した。反応後の混合物をn-ヘキサン100mlに溶解し、ケイ酸アルミニウムで吸着濾過精製を行ない、最後にn-ヘキサンを減圧留去することにより、アリルエーテル末端を有するイソブチレン系重合体をえた。

えられた重合体の \bar{M}_n 、 \bar{M}_w/\bar{M}_n をGPC法により、また1分子当りの末端のアリル基の数を $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)法により各構造に帰属するプロトンの共鳴信号の強度を測定・比較することにより求めた。また残存水酸基の量は滴定により求めた。結果を第2表に示す。

第 2 表

1分子当りの官能基の数(個)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.8
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.1
	Ph/Ph	1.8
	Ph	4700
実施例 番号		1

第2表の結果から、本発明の方法によるとイソプレン系重合体の両末端の大部分がアリルエーテル化された新規な重合体えられることがわかる。

【発明の効果】

本発明の方法によれば、前記一般式(Ⅳ)または式(Ⅴ)で表わされる末端を有するイソプレン系重合体に活性な $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-$ 基を有する化合物を反応させることにより、活性な $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-$ 末端を有する本発明のイソプレン系重合体が容易にえられる。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社
代理人弁理士 朝日奈宗太 ほか1名



手続補正書 (自発)

昭和62年8月5日

特許庁長官 小川邦夫 殿

1 事件の表示

昭和62年特許願第166119号

2 発明の名称

イソプレン系重合体およびその製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

名 称 (094) 鐘淵化学工業株式会社

代表者 新納 眞 人

4 代 理 人 〒540

住 所 大阪市東区谷町2丁目37番地 NSビル

氏 名 (0522) 弁理士 朝日奈宗太

電話 (06) 943-8922 (代)

ほか1名

5 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

(1) 明細書35頁5行の「-20℃」を「-60℃」
と補正する。

以 上

